

KİMYA

УДК 541.67 + 546.735 + 546.97

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП
В НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТИЛМЕТАЛЛОЦЕНАХ
[[CH₃]_nC₅H_{5-n}MC₅H₅] (M=Fe, Co⁺, Rh⁺, n=1–5)****И.Г.МАМЕДОВ***, **А.Б.ОРУДЖЕВА****, **Р.М.САЛИМОВ****,
Г.М.ДЖАФАРОВ**, **И.У.ЛЯТИФОВ*****Бакинский Государственный Университет***Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева НАНА****Latifov.i@mail.ru*

В результате ¹³C ЯМР-исследования трех гомологических рядов [(CH₃)_nC₅H_{5-n}MC₅H₅] (M=Fe, Co⁺, Rh⁺, n=1–5) установлено, что а) конформационные взаимодействия метильных групп в этих рядах идентичны и не зависят от природы MC₅H₅-фрагмента; б) вращение метильных групп в пентаметилциклопентадиенильном лиганде, в отличие от гексаметилбензола, происходит не согласованно, а относительно свободно.

Ключевые слова: метилметаллоцены, химический сдвиг, стерическое взаимодействие

Дициклопентадиенильные комплексы переходных металлов применяются в области синтеза наноструктур [1,2]. Поэтому изучение строения сэндвичевых дициклопентадиенильных комплексов переходных металлов представляет интерес как в теоретическом, так и прикладном аспектах.

Ранее [3,4] нами были изучены ¹³C ЯМР-спектры гомологических рядов несимметричных метилметаллоценов [(CH₃)_nC₅H_{5-n}MC₅H₅], (M=Fe, Co⁺, Rh⁺, n=1–5). В этих работах нами было отмечено, что каждый раз, когда в циклопентадиенильном кольце появляется соседняя (вицинальная) CH₃-группа, резонансный сигнал углеродного атома (¹³C) предыдущей CH₃-группы смещается в сильное магнитное поле на величину 1,45–1,5 м.д. (табл. 1).

Таблица 1

^{13}C -химические сдвиги (δ) метильных групп в комплексах $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{MC}_5\text{H}_5]$, ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}^+, \text{Rh}^+, n=1-5$).

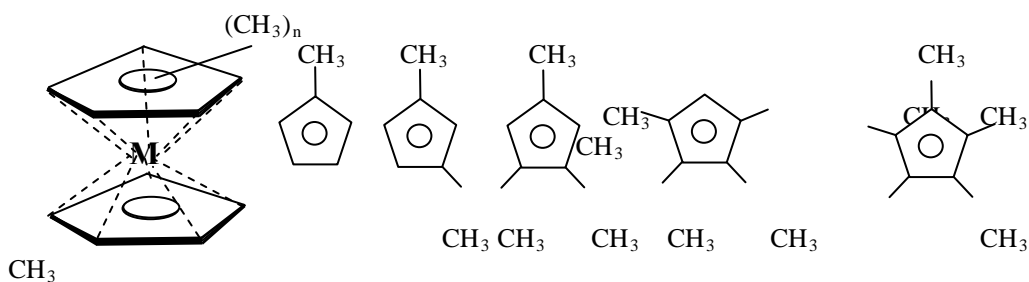
Комплексы	$\text{M} = \text{Fe}^*$	$\text{M} = \text{Co}^+$	$\text{M} = \text{Rh}^+$
$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{MC}_5\text{H}_5$	14,61	14,11	13,89
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{MC}_5\text{H}_5$	14,43	13,68	13,61
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{MC}_5\text{H}_5$	14,40(1)** 12,96(2)	13,61(1) 12,26(2)	13,51(1) 12,07(2)
$(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{HMC}_5\text{H}_5$	12,99 11,41	12,12 10,80	12,11 10,64
$(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{MC}_5\text{H}_5$	11,20	10,62	10,64

* – данные для комплексов железа получены в CH_2Cl_2 , а для комплексов Co^+ , Rh^+ в дейтероацетоне);

** – () – относительные интенсивности резонансных сигналов.

В данной работе мы покажем, что эта особенность ^{13}C ЯМР-спектров изученных комплексов связана с конформационными взаимодействиями метильных групп, проявляющимися в электронных эффектах.

На рис. 1 указан тип изученных метилметаллоценов и положение метильных групп в ароматическом циклопентадиенильном кольце.



$\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}^+, \text{Rh}^+; n=1-5$

Рис. 1. Метилметаллоцены и соответствующие метилциклопентадиенильные лиганды

Анализ значений химического сдвига (δ) ^{13}C -атома метильных групп в вышеуказанных трех гомологических рядах (табл. 1) позволяет выделить 3 группы метильных заместителей в циклопентадиенильном кольце:

1. одиночные метильные группы со значением $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_3) \approx 13,9-14,6$ м.д.;
2. метильные группы с одной соседней CH_3 -группой – $\delta \approx 12,1-12,96$ м.д.;
3. метильные группы с двумя соседними CH_3 -группами – $\delta \approx 10,6-11,2$ м.д.

Такая картина взаимного расположения резонансных сигналов ^{13}C -атомов метильных групп в ^{13}C ЯМР-спектрах комплексов $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_5-$

$n\text{MC}_5\text{H}_5$] напоминает взаимное расположение соответствующих $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ -сигналов в гомологическом ряду метилбензолов [5]. Поэтому, если причиной смещения $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ -сигналов являются конформационные взаимодействия метильных групп, то значения химических сдвигов $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ метилметаллоценов также можно выразить посредством аддитивных параметров, отражающих конформационные особенности, существующие между смежными метильными группами.

Действительно, нам удалось скоррелировать значения химических сдвигов $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ -групп в трех гомологических рядах метилметаллоценов простым линейным выражением

$$\delta^{13}\text{C}_{(i)} = \delta^{13}\text{C}_{(n=1)} + \sum p_{ik} \cdot \Delta\delta_k,$$

где $\Delta\delta_k$ – инкременты заместителя, отражающие геометрические особенности соседних CH_3 -групп, p_{ik} – факторы заселенности, отражающие время взаимодействия индикаторной метильной группы ($^{13}\text{CH}_3$) с соседними метильными группами для каждой из указанных на рис. 2 конформаций.

Как и в случае метилбензолов, для рационализации наших спектральных данных достаточно рассмотреть 3 наиболее важные конформации (рис. 2).

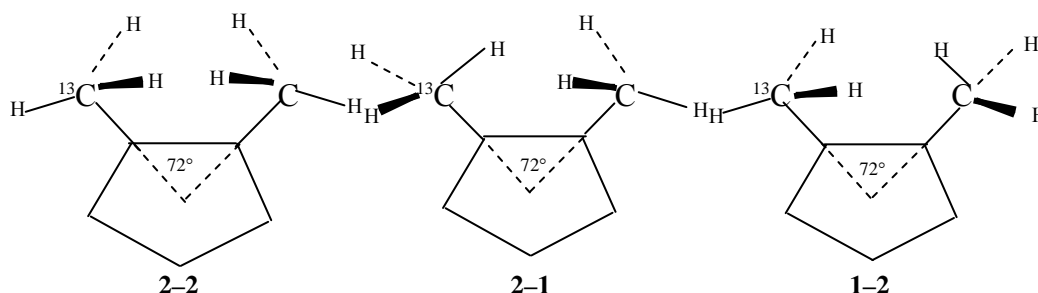


Рис. 2. Наиболее важные конформации в 1,2-диметилциклопентадиенильном лиганде.

Значения фактора заселенности конформаций, приведенных на рис.2, даны в табл. 2.

Таблица 2

Факторы заселенности (p_{ik}) конформаций для комплексов $(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{FeC}_5\text{H}_5$ ($n=1-5$)

n	Положение CH_3 -групп	p_{2-2}	p_{2-1}	p_{1-2}	p_m
2	1,3	–	–	–	1
3	4	–	–	–	2
	1,2	1	–	–	1
4	1,4	0,33	–	0,67	2

	2,3	0,67	1	0,33	1
5	1-5	0,67	1	0,33	2
*	1-5	-	1	1	2[5]

Используя экспериментальные значения химических сдвигов $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ -групп в ряду комплексов железа – $(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{FeC}_5\text{H}_5$ ($n=1-5$), нами вычислены инкременты ^{13}C -химического сдвига для 3-х наиболее важных (2-2, 2-1, 1-2) конформаций вицинальных метильных групп и для CH_3 -группы в мета- (м) положении (табл. 3).

Таблица 3

Инкременты ^{13}C -химического сдвига ($\Delta\delta$, м.д.) вычисленные для комплексов $(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{FeC}_5\text{H}_5$ ($n=1-5$).

Конформация CH_3 -групп	2-2	2-1	1-2	мета-положение
Инкремент ($\Delta\delta$)	-1,69	-1,47	-1	-0,02

Найденные значения инкрементов, вставленные в соответствующие уравнения для химического сдвига $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ рядов $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{MC}_5\text{H}_5]$ ($\text{M}=\text{Co}^+, \text{Rh}^+, n=1-5$), предсказывают наблюдаемые значения химического сдвига $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ -групп в них с точностью до погрешности эксперимента (табл. 4).

Таблица 4

Вычисленные и экспериментальные значения химического сдвига $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ в комплексах $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{MC}_5\text{H}_5]$ ($\text{M}=\text{Co}^+, \text{Rh}^+, n=2-5$)

n	Co^+		Rh^+	
	вычисленное м.д.	экспериментальное м.д.	вычисленное м.д.	экспериментальное м.д.
n = 2	13,63	13,68	13,65	13,61
n = 3	13,59(1)	13,61(1)	13,48(1)	13,51(1)
	12,24(2)	12,26(2)	12,11(2)	12,07(2)
n = 4	12,07	12,12	12,07	12,11
	10,83	10,80	10,68	10,64
n = 5	10,64	10,62	10,59	10,64

Последнее позволяет заключить, что конформационные взаимодействия метильных групп в комплексах $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{MC}_5\text{H}_5]$, ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}^+, \text{Rh}^+, n=1-5$) идентичны и не зависят от природы MC_5H_5 -фрагмента.

Однако, конформационные взаимодействия CH_3 -групп в метилметаллоценах несколько отличаются от конформационных взаимодействий в метилбензолах. В ^{13}C ЯМР-спектрах это отличие проявляется в том, что, когда в тетраметилметаллоцене появляется еще одна – пятая метильная группа, резонансный сигнал $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ -групп полностью замещенного пентаметилметаллоцена продолжает смещаться в сильное магнитное поле по сравнению с сигналом тетраметильного производного в то время, как в ряду метилбензолов [5] сигнал $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ -групп в молекуле полностью замещенного гексаметилбензола смещается в слабое магнитное поле по

сравнению с сигналом в пентаметилбензоле. Последнее было интерпретировано авторами [5], как результат роста стерических взаимодействий метильных групп в гексаметилбензоле, заставляющих метильные группы вращаться согласованно, т.е. в конформации 2–1 и 1–2.

В пентаметилциклопентадиенильных производных же переходных металлов дальнейшее сильнополюное смещение резонансного сигнала $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ -групп указывает на то, что в этом лиганде сохраняется более выгодная 2–2 конформация метильных групп (рис. 2), которая имела место как для всех метильных производных бензола [5], так и метилметаллоценов.

Указанную отличительную особенность конформационных взаимодействий метильных групп метилметаллоценов и метилбензолов мы объясняем тем, что в пентаметилциклопентадиенильном лиганде больший (72°), по сравнению с метилбензолами (60°), угол между углеродными атомами соседних CH_3 -групп (рис.2) позволяет вицинальным метильным группам метилметаллоценов находиться несколько дальше друг от друга и, потому вращаться независимо друг от друга, т.е. не согласовано, как это имеет место в гексаметилбензоле.

Экспериментальная часть

Комплексы, рассматриваемые в данной статье, синтезированы методами, указанными в работах [3,4].

ЯМР ^{13}C -спектры комплексов железа сняты в дихлорметане, а комплексов кобальта, родия в дейтероацетоне на спектрометре Bruker-300 с рабочей частотой 75 МГц и внутренним эталоном – тетраметилсиланом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nxumalo E.N., Chabalala V.P., Nyamori V.O. at all. Influence of Methylimidazole Isomers on Ferrocene-Catalysed Doped Carbon Nanotube Synthesis//J. Organometal. Chem. 2010, v.695, p.1451-1457.
2. Zhu T., Wu Q., Chem P., Ding Y. A Novel Waist-Regulable Dumbbell-like Nanosuperstructure of (3-Carboxy-1-Acyl-Propyl)-Ferrocene // J. Organometal. Chem. 2009, v.694, p.21-26.
3. Ляtifов И.У., Джафаров Г.М., Петровский П.В. Синтез и ЯМР исследование сим. и несим. полиметилциклопентадиенильных сэндвичей родия//Тезисы докладов IV Всесоюзной конф. по металлоорганической химии, Казань, 1988, с. 82.
4. Ляtifов И.У., Джафаров Г.М., Петровский П.В. ЯМР – исследование сим. и несим. полиметилродоциния//Металлоорганическая химия, 1989, т.2, №5, с. 990–996.
5. Wolfoenden W.R., Grant D.M. ^{13}C NMR.V. Conformational Dependence of the Chemical Shifts in the Methylbenzenes// J. Amer. Chem. Soc. 1966, v.88, p.1496-1502.

**QEYRİ-SİMMETRİK ƏVƏZOLUNMUŞ METİLMETALLOSENLERDƏ
[(CH₃)_nC₅H_{5-n}MC₅H₅] (M=Fe, Co⁺, Rh⁺, n=1-5) METİL QRUPLARI ARASINDA
KONFORMASIYA QARŞILIQLI TƏSİR**

İ.Q.MƏMMƏDOV, A.B.ÖRUCOVA., R.M.SƏLİMOV, Q.M.CƏFƏROV, İ.U.LƏTİFOV

XÜLASƏ

Üç homoloji sıranın [(CH₃)_nC₅H_{5-n}MC₅H₅] (M=Fe, Co⁺, Rh⁺, n=1-5) ¹³C NMR-tədqiqatı nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, a) hər üç sırada metil qruplarının konformasiya qarşılıqlı təsiri eynidir və MC₅H₅-fragmentinin təbiətindən asılı deyil; b) pentamethylsiklopentadienil liqandında metil qruplarının fırlanması, heksamethylbenzoldakından fərqli olaraq, sərbəstdir.

Açar sözlər: metilmetallosenlər, kimyəvi sürüşmə, sterik (fəza) qarşılıqlı təsiri

**CONFORMATIONAL INTERACTIONS OF METHYL GROUPS
IN UNSYMMETRICAL METHYLMETALLOCENES
[(CH₃)_nC₅H_{5-n}MC₅H₅] (M=Fe, Co⁺, Rh⁺, n=1-5)**

**İ.G.MAMMADOV, A.B.ÖRUJOVA., R.M.SALİMOV,
G.M.JAFAROV, İ.U.LATİFOV**

SUMMARY

As a result of ¹³C NMR investigation of three homological rows [(CH₃)_nC₅H_{5-n}MC₅H₅] (M=Fe, Co⁺, Rh⁺, n=1-5), it was determined that: a) conformational interactions of methyl groups in each three rows are similar and don't depend on the nature of MC₅H₅ fragment; b) rotation of methyl groups in pentamethylcyclopentadienyl ligand, unlike hexamethylbenzol, is independent.

Key words: methylmetallocenes, chemical shift, steric interaction

Поступило в редакцию: 02.09.2013 г.

Подписано к печати: 29.10.2013 г.